

# AUSLEGESCHRIFT

## 1 273 169

Nummer: 1 273 169

Aktenzeichen: P 12 73 169.0-16 (S 92060)

Anmeldetag: 15. Juli 1964

Auslegetag: 18. Juli 1968

**1**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Verformen von Polyäthylen hohen Molekulargewichts.

Polyäthylen mit sehr hohem Molekulargewicht, beispielsweise über 10<sup>6</sup>, besitzt bemerkenswerte mechanische Eigenschaften, insbesondere eine ungewöhnliche Schlagfestigkeit. Jedoch ist die Verformung dieses Polyäthylens durch die üblichen Verfahren des Auspressens oder des Spritzgusses praktisch unmöglich wegen seiner Viskosität im geschmolzenen Zustand, welche sehr hoch ist. Dagegen ist das Verformen dieses Materials durch Verpressen möglich, wird aber wegen der langen Erwärmungs- und Abkühlungszeit der Formen wenig angewendet.

Verschiedene Verfahren wurden schon vorgeschlagen, um dieses Verfahren des Verformens durch Verpressen zu verbessern und es geeigneter für das Einsetzen dieser Materialart zu machen.

So hat man schon versucht, durch Verpressen unter einem Druck von 500 bis 1000 kg/cm<sup>2</sup> und bei Raumtemperatur Vorformen herzustellen, welche dann unter Druck erwärmt und dann in eine warme Form gebracht werden, wo sie gepreßt und abgekühlt werden. Diese warme Form kann auf einer Temperatur unter dem Schmelzpunkt des Polyäthylens, beispielsweise auf 75°C, während der ganzen Dauer des Verpressens gehalten und das Stück dann aus der Form bei dieser Temperatur genommen werden. Ein solches Verfahren erlaubt offenbar den Zyklus des Verformens abzukürzen, da das Erwärmen der Vorformen außerhalb der eigentlichen Form bewirkt wird und diese letztere auf einer konstanten Temperatur gehalten werden kann. Jedoch besitzt auch dieses Verfahren immer noch gewisse Übelstände. So erfordert es das Vorhandensein von zwei Pressen, von denen eine beträchtliche Drücke ausüben muß. Außerdem, verglichen mit der Verformungszeit, ist die notwendige Zeit für das Erwärmen der Vorformen ziemlich lang, da sie etwa 30 Minuten dauert.

Ein anderes Verfahren besteht darin, das Polyäthylen vorher plastisch zu machen, indem man es während 10 bis 30 Minuten auf eine höhere Temperatur als 180°C in einem doppelwandigen starken Kneter erwärmt. Das so weichgemachte Material wird dann in eine auf 180 bis 200°C gehaltene Form übertragen, wo es unter 100 kg/cm<sup>2</sup> während 15 bis 30 Minuten verpreßt und dann während einer Stunde unter einem Druck von 200 bis 250 kg/cm<sup>2</sup> abgekühlt wird. Dieses Verfahren weist gleichfalls gewisse Übelstände auf. Es erfordert insbesondere einen Preßzyklus von einer Mindestdauer von einer Stunde und 15 Minuten, nicht gerechnet die notwendige Zeit

Verfahren zum Verformen von Polyäthylen hohen Molekulargewichts

## 5 Anmelder:

Solvay &amp; Cie., Brüssel

## Vertreter:

Dr.-Ing. A. van der Werth und Dr. F. Lederer,  
Patentanwälte, 2100 Hamburg, Wilstorfer Str. 32

## Als Erfinder benannt:

Michel Osterrieth, Brüssel;  
Georges Voituron,  
Neder-Over-Hembeek (Belgien)

## Beanspruchte Priorität:

Belgien vom 24. September 1963 (637 789) --

**2**

für das Wiedererwärmen der Form vor dem nachfolgenden Verformungszyklus. Das Abkühlen von einer Stunde kann zweifelsohne bei der Verformung von Stücken von kleinen Abmessungen abgekürzt werden, aber die Dauer des Verpressens in der Wärme kann wegen der ungewöhnlich hohen Viskosität des geschmolzenen Produktes nicht geändert werden. In der Tat erfordert der vorplastifizierte Zustand des in die Form eingeführten Materials die Notwendigkeit, es starken Scherbeanspruchungen zu unterwerfen, welche innere Spannungen erzeugen können, wenn die Preßdauer in der Wärme nicht ausreichend lang ist.

Schließlich ist auch eine Vorrichtung zum Vorwärmern von Granulaten aus Kunststoff mittels Durchleitung von heißer Luft bekannt. Jedoch kann diese Vorrichtung nicht benutzt werden, um Granulate auf eine höhere Temperatur als ihr kristalliner Schmelzpunkt zu erwärmen, weil sonst Zersetzung eintritt.

Es wurde nun ein neues Verfahren zur Verformung von Polyäthylen hohen Molekulargewichts gefunden, welches nicht mehr die erwähnten Übelstände besitzt und außerdem erlaubt, geformte Gegenstände von sehr guter Qualität zu erhalten.

Das erfundengemäße Verfahren zum Verformen von Polyäthylen hohen Molekulargewichts, bei dem das Polyäthylen in pulverförmigem Zustand zunächst

vorgewärmt, dann in Formen eingebracht und dort unter Verpressen verformt ist, ist dadurch gekennzeichnet, daß das Polyäthylen im pulverförmigen Zustand unter stetigem Rühren auf eine höhere Temperatur als sein kristalliner Schmelzpunkt vorgewärmt und dann in die zum Verformen dienenden und auf eine Temperatur etwas unterhalb des kristallinen Schmelzpunktes des Polymers gehaltenen Formen eingebracht wird.

Die Agglomeration der Polymerteilchen bei der Vorerwärmung wird vermieden, wenn man diese Teilchen einem stetigen Rühren während der Vorerwärmung unterwirft. Die Vorerwärmung kann insbesondere im Fließbett oder auf dem kontinuierlichen Durchgang durch einen Drehofen durchgeführt werden.

Es wurde außerdem festgestellt, daß die nach Suspensionsverfahren hergestellten Polyäthylene höher Dichte die Besonderheit besitzen, sich in Form eines feinen und regelmäßigen Pulvers darzubieten, welches sich besonders zur Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eignet.

Das erfindungsgemäße Verfahren umfaßt also folgende Maßnahmen:

Vorerwärmen, beispielsweise im Fließbett oder in einem Drehofen, des Polyäthylens auf eine Temperatur über 130 bis 135° C, um das Produkt amorph zu machen;

Übertragen des warmen Pulvers in eine auf Temperatur von 120 bis 130° C gehaltene Form, das ist eine Temperatur, bei welcher die Kristallisation des Polyäthylens schnell vor sich geht;

Verpressen des Pulvers in der Form während einer ausreichenden Zeit, damit die Kristallisation des Polyäthylens vollständig sei;

Herausnehmen des geformten Gegenstandes aus der Form ohne Kühlung der Form und Abkühlen des Gegenstandes außerhalb der Form.

Außer daß es sich durch einen sehr kurzen Verformungszyklus kennzeichnet, weil die Vorerwärmung sehr schnell verläuft und die Formen auf einer konstanten Temperatur gehalten werden, besitzt das erfindungsgemäße Verfahren noch folgende nicht geringe Vorteile:

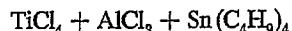
Da der Hauptteil der Kristallisation, also das Schrumpfen, stattfindet, wenn das Material in der Form verpreßt wird, ergibt sich daraus eine sehr gute Maßpräzision der geformten Gegenstände.

Da außerdem das Material praktisch keine Scherbeanspruchung während seiner Verformung erleidet, sind die erhaltenen Gegenstände praktisch frei von inneren Spannungen, und ihre Maßstabilität ist daher ausgezeichnet.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird noch in den folgenden Beispielen erläutert. Jedoch stellen diese Beispiele keine Beschränkung der Erfindung dar, welche zahlreicher Abwandlungen fähig ist, ohne daß diese aus ihrem Bereich herausführen.

### Beispiel 1

Man polymerisiert Äthylen nach dem Niederdruckverfahren gemäß der belgischen Patentschrift 547 618 unter Verwendung einer Mischung



als ternären Katalysator und von n-Hexan von 40° C als Polymerisationsmilieu. Man erhält in dieser Weise ein Polyäthylen in Pulverform mit folgenden Eigenschaften:

Innere oder echte Viskosität $\eta_i$ bei 160° C in Tetralin .....	21 dl/g
Spezifische reduzierte Viskosität $\eta_{red}$ in dem Tetralin .....	37 dl/g
Mittleres Molekulargewicht .....	$4 \cdot 10^6$
Wirkliches spezifisches Gewicht .....	0,940 kg/dm <sup>3</sup>
Scheinbares spezifisches Gewicht bei freiem Ausfließen .....	0,240 kg/dm <sup>3</sup>
Mittlerer Durchmesser der Körner .....	0,35 mm

Dieses Pulver wird im Fließbett mittels der in Fig. 1 dargestellten Apparatur erwärmt. Diese Apparatur besitzt eine Fluidisierungskammer 1, worin das Fluidisierungsgas durch eine Verteilerplatte 2 eintritt. Die Speisung mit Polyäthylenpulver erfolgt durch eine archimedische Schnecke 3, und der Überlauf des Fließbettes ergießt sich in einen Behälter 4, versehen mit Wärmeisolierung 9 und Drehschieber 5. Das Fluidisierungsgas läuft im geschlossenen Kreis mittels eines Gebläses 6 um. Es wird durch elektrische Widerstände 7 vor dem Eintreten in das Fließbett erwärmt. Vom Auslaß dieses Fließbettes geht es in einen Zyklon 8, wo es entstaubt wird.

Die Temperatur des Fluidisierungsgases beim Eintritt in das Fließbett wird auf 150° C gebracht.

Das am Auslaß des Drehschiebers 6 gesammelte Produkt wird in eine auf 120° C gehaltene Positiveform eingeführt, wo es unter einem Wirkdruck von 200 kg/cm<sup>2</sup> während 5 Minuten verpreßt wird. Man öffnet dann die Form und nimmt eine noch warme 50 Platte von 120 × 250 mm heraus, deren Dicke von der in die Form eingeführten Pulvermenge abhängt. Die Abkühlung dieser Platte erfolgt an der freien Luft.

Nach dem Abkühlen mißt man an dieser Platte 55 die folgenden Eigenschaften:

Spezifisches Gewicht bei 23° C .....	0,940 kg/dm <sup>3</sup>
Verzerrungstemperatur (ASTM D 648 — 4,64 kg/cm <sup>2</sup> ) .....	81° C
Elastizitätsmodul in Beugung (ASTM D 747) .....	6000 kg/cm <sup>2</sup>
Streckfestigkeit bei Zug (ASTM D 638) .....	250
Dehnung beim Reißen auf Zug (ASTM D 638) .....	500 %
Shore-D-Härte .....	65
Schlagfestigkeit bei Zug .....	> 600 kg cm/cm <sup>2</sup>
Schlagfestigkeit IZOD (eingekerbt) .....	kein Reißen
Brüchigkeitstemperatur (ASTM D 746) .....	< -130° C

Die ASTM-Werte entsprechen den Normen der American Society for Testing Materials.

IZOD ist die Bestimmung nach der Norm ASTM D 256-56.

### Beispiel 2

5

Das Polyäthylen des Beispiels 1 wird durch Infrarotstrahlen in der in Fig. 2 dargestellten Apparatur erwärmt. Diese Apparatur besitzt einen Drehofen 10 aus Glas, welcher leicht zur Horizontalen geneigt <sup>10</sup> und von Infrarotstrahlern 11 umgeben ist. Dieser Ofen wird an seinem oberen Ende mittels einer vibrierenden Rutsche 12 gespeist, und sein unteres Ende entleert sich in die Schale einer Dosierwaage 13. Die Temperatur des Pulvers und seine Menge <sup>15</sup> können durch die Stärke der Infrarotstrahlung, die Geschwindigkeit der Umdrehung des Ofens und seine Neigung und die Weite der Schwingungen der Rutsche geregelt werden. Mittels eines in das Pulver am Ausgang des Ofens getauchten Thermometers <sup>20</sup> mißt man eine Temperatur von 145° C. Die mittels der Dosierwaage gemessenen Gewichtsmengen werden in eine Positivform wie im Beispiel 1 eingeführt und erfahren die gleichen Behandlungen. Die erhaltenen Platten haben die gleichen Eigenschaften wie <sup>25</sup> diejenigen des Beispiels 1.

### Patentansprüche:

1. Verfahren zum Verformen von Polyäthylen hohen Molekulargewichts, bei dem das Polyäthylen in pulverförmigem Zustand zunächst vorgewärmt, dann in Formen eingebracht und dort unter Verpressen verformt wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyäthylen im pulverförmigen Zustand unter stetigem Rühren auf eine höhere Temperatur als sein kristalliner Schmelzpunkt vorgewärmt und dann in die zum Verformen dienenden und auf eine Temperatur etwas unterhalb des kristallinen Schmelzpunktes des Polymers gehaltenen Formen eingebracht wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorerwärmung des Polyäthylen im Fließbett stattfindet.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorerwärmung des Polyäthylen in einem Drehofen stattfindet.

In Betracht gezogene Druckschriften:  
 Deutsche Auslegeschrift Nr. 1 041 241;  
 Zeitschrift »Kunststoff-Praxis«, 1955, Heft 12,  
 S. P 101 bis 103.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

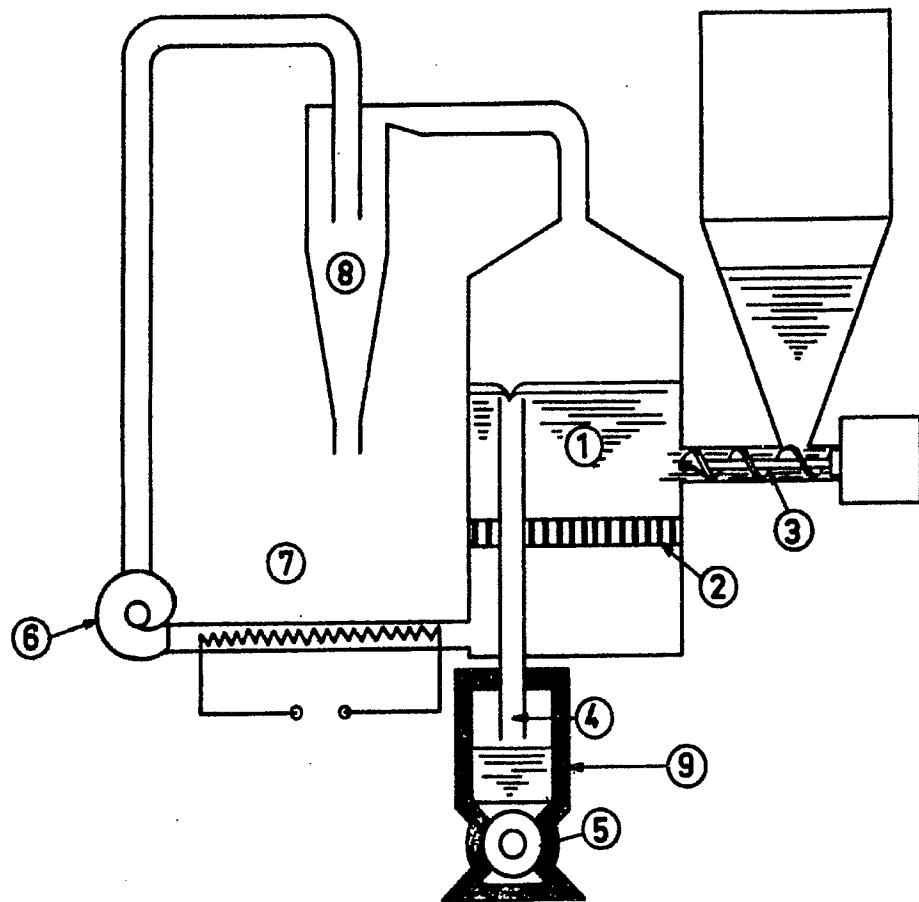


Fig. 1

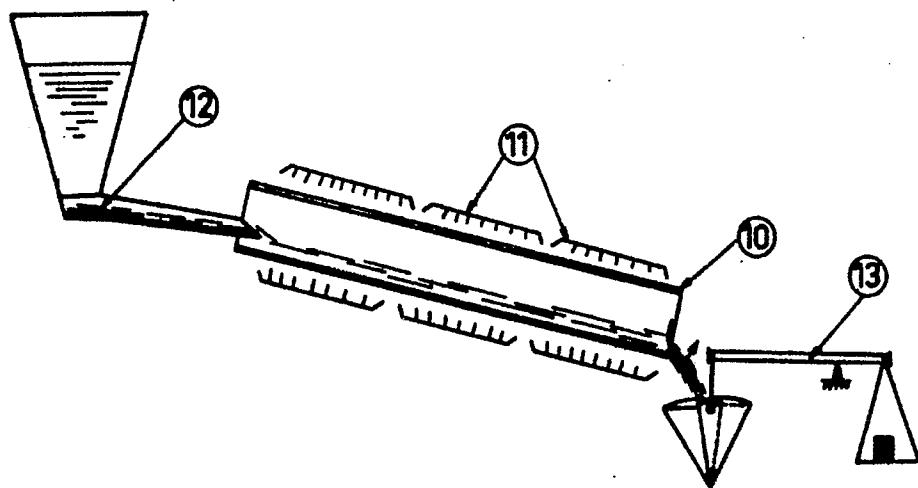


Fig. 2